

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 197 472 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
17.04.2002 Patentblatt 2002/16

(51) Int Cl.7: **C01B 13/22**

(21) Anmeldenummer: **00120893.3**

(22) Anmeldetag: **26.09.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: **Degussa AG**
40474 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• **Hemme, Ina, Dr.**
63450 Hanau (DE)
• **Habermann, Herbert**
63599 Bleibergemünd (DE)
• **Hasenzahl, Steffen, Dr.**
63477 Maintal (DE)

(54) **Eisenoxid- und Siliciumdioxid-Titandioxid-Mischung**

(57) Eisenoxid-Siliciumdioxid-Titandioxid-Mischoxid wird hergestellt, indem man verdampfbare Verbindungen von Eisen, Silicium und Titan gemeinsam in einer Wasserstoff/Sauerstoff-Flamme verbrennt.
Sie werden als UV-Absorber in Kosmetika verwendet.

EP 1 197 472 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Eisenoxid-Siliciumdioxid-Titandioxid-Mischoxid, das Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung.

[0002] Es ist bekannt, Titandioxid auf pyrogenem Wege, vor allem mittels des flammenhydrolytischen Verfahrens herzustellen (DE-PS 830 786). Ein derartig hergestelltes Titandioxid kann in Sonnenschutzmitteln als UV-absorbierendes Mittel bei gleichzeitiger Transparenz für sichtbares Licht eingesetzt werden. Eine weitere Einsatzmöglichkeit besteht in Lacken oder Kunststoffen.

[0003] Die Herstellung von Mischoxiden auf pyrogenem Wege ist bekannt aus den Dokumenten DE-A 952 891, DE-A 29 31 585, DE-A 24 31 810 und DE-A 36 11 449.

[0004] Die JP-A-5330825 beschreibt mit Eisenoxid dotiertes Titandioxid, das auf dem Fällungswege hergestellt wird und vorzugsweise mit weiteren Oxiden beschichtet ist.

[0005] Mittels Flammenhydrolyse kann, wie im Patent EP 0 609 533 B1 beschrieben, auch eisenoxidhaltiges Titandioxidpulver hergestellt werden. Für besondere Einsatzzwecke, wie zum Beispiel als UV-absorbierendes Agens in Sonnenschutzmitteln, ist eine besonders hohe Absorptionsfähigkeit für UV-Strahlung insbesondere für UVB-Strahlung und eine Transparenz, die mit dem bekannten Titandioxid nicht erreicht werden kann, notwendig.

[0006] Gegenstand der Erfindung ist ein Eisenoxid-Siliciumdioxid-Titandioxid-Mischoxid, hergestellt auf pyrogenem Wege, insbesondere auf flammenhydrolytischen Wege. Das kann aus einem pyrogen, insbesondere flammenhydrolytisch hergestellten, ternären Eisenoxid-Siliciumdioxid-Titandioxid-Mischoxid mit einer spezifischen Oberfläche von 10 - 200 m²/g, das 0,5 bis 50 Gew.-% Eisenoxid und 0,5 - 50 Gew.-% Siliciumdioxid, bezogen auf die Gesamtmenge, als Bestandteile des ternären Mischoxids enthält, bestehen.

[0007] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des Eisenoxid-Siliciumdioxid-Titandioxid-Mischoxides, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man verdampfbare Eisenverbindungen verdampft und in die Mischkammer eines bekannten Brenners überführt, gleichzeitig verdampfbare Siliciumverbindungen und Titanverbindungen separat dosiert und gemeinsam verdampft und ebenfalls in die Mischkammer des bekannten Brenners überführt, wobei die verdampften gasförmigen Verbindungen in einem Verhältnis, das der Zusammensetzung des Eisenoxid-Siliciumdioxid-Titandioxid-Mischoxids entspricht, dosiert werden, die gasförmigen Verbindungen in der Mischkammer des bekannten Brenners mit (Kern-)Wasserstoff und (Kern-)Sauerstoff und/oder (Kern-)Luft vermischt, und das Gasgemisch, das aus der Düsenöffnung des Brenners strömt, in der Reaktionskammer des Brenners verbrennt, wobei zusätzlich (Mantel-)Wasserstoff und gegebenenfalls (Mantel-)Stickstoff in die den Brennermund umgebende Ringdüse eingespeist werden, das entstandene Eisenoxid-Siliciumdioxid-Titandioxid-Mischoxid von den gasförmigen Reaktionsprodukten abtrennt und gegebenenfalls mittels Wasserdampf von anhaftenden Reaktionsprodukten befreit.

[0008] Das erfindungsgemäße Eisenoxid-Siliciumdioxid-Titandioxid-Mischoxid kann hergestellt werden, indem man wasserfreies Eisen (III)-chlorid verdampft, zusammen mit einem Inertgas, zum Beispiel Stickstoff, in die Mischkammer eines bekannten Brenners überführt, dort mit Wasserstoff, Luft und einem getrennt dosierten, aber gemeinsam verdampften Gemisch aus gasförmigem Titantrichlorid und Siliciumtetrachlorid, gegebenenfalls mit einem Trägergas, das inert sein kann, wie zum Beispiel Stickstoff und/oder Luft, in einem Verhältnis, das der Zusammensetzung des Eisenoxid-Siliciumdioxid-Titandioxid-Mischoxids entspricht, vermischt, das Mehrkomponentengemisch in die Reaktionskammer (Flammenrohr) des Brenners verbrennt, wobei zusätzlich (Mantel-)Wasserstoff und gegebenenfalls (Mantel-)Stickstoff in die den Brennermund umgebende Ringdüse eingespeist werden, danach das feste von den gasförmigen Reaktionsprodukten abtrennt und gegebenenfalls in feuchter Luft von anhaftenden Reaktionsprodukten befreit.

[0009] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann eine Brennervorrichtung verwendet werden, wie sie in dem Dokument EP 0 814 057 B1 beschrieben wird.

[0010] In einer bevorzugten Ausführungsform kann das Eisenoxid-Siliciumdioxid-Titandioxid-Mischoxid die folgenden physikalisch-chemischen Daten aufweisen:

Titandioxid-Gehalt (Gew.-%)	0,5 - 99,0
Eisenoxid-Gehalt (Gew.-%)	0,5 - 50
Siliciumdioxid-Gehalt (Gew.-%)	0,5 - 50
Spezifische Oberfläche (m ² /g)	10 - 200
Primärteilchengröße (nm)	5 - 120
Stampfdichte (g/l)	100 - 400
Glühverlust (2h, 1000°C) (Gew.-%)	0,5 - 5

(fortgesetzt)

Chloridgehalt (Gew.-%)

< 1

[0011] Das erhaltene Eisenoxid-Siliciumdioxid-Titandioxid-Mischoxid ist sehr feinteilig, sehr homogen und sehr rein. Es weist gegenüber dem Stand der Technik eine bessere Absorption und damit eine schlechtere Transparenz von UV-Licht bei einer weitgehenden Transparenz für sichtbares Licht auf. Es ist gut im entsprechenden Medium, zum Beispiel einem Sonnenschutzmittel, dispergierbar.

[0012] Das Eisenoxid-Siliciumdioxid-Titandioxid-Mischoxid kann weiterhin zur Herstellung von kosmetischen Artikeln, Lacken, Katalysatoren, Katalysatorträgern und Photokatalysatoren und als UV-Absorber eingesetzt werden.

[0013] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Hautkosmetika, die das erfindungsgemäße Eisenoxid-Siliciumdioxid-Titandioxid-Mischoxid vorzugsweise in einer Menge von 0,05 - 10 Gew.-%, enthalten.

Beispiel 1

[0014] FeCl_3 , SiCl_4 und TiCl_4 werden in drei getrennten Dosiereinrichtungen eindosiert und in zwei getrennten Verdampfern verflüchtigt (Verdampfertemperaturen für FeCl_3 350°C und für TiCl_4 und SiCl_4 200°C). Dabei werden SiCl_4 und TiCl_4 getrennt dosiert aber gemeinsam in einem Verdampfer verflüchtigt. FeCl_3 wird ebenfalls getrennt dosiert, aber separat verflüchtigt. Die Chloriddämpfe werden mittels Stickstoff in die Mischkammer des Brenners geleitet. Dort werden sie mit (Kern-)Wasserstoff und getrockneter (Kern-)Luft und/oder (Kern-)Sauerstoff vermischt und in eine Reaktionskammer (Flammenrohr) verbrannt zusätzlich wird (Mantel-)Wasserstoff und gegebenenfalls (Mantel-)Stickstoff in die den Brennermund umgebende Ringdüse eingespeist. In der Koagulationsstrecke wird das Eisenoxid-Siliciumdioxid-Titandioxid-Mischoxid auf ca. 100°C abgekühlt. Das erhaltene Eisenoxid-Siliciumdioxid-Titandioxid-Mischoxid wird anschließend mit einem Filter abgeschieden. Durch die Behandlung des Eisenoxid-Siliciumdioxid-Titandioxid-Mischoxid mit feuchter Luft bei Temperaturen zwischen 500°C und 700°C wird anhaftendes Chlorid entfernt.

[0015] In der Tabelle 1 sind die Reaktionsbedingungen für die Herstellung des Eisenoxid-Siliciumdioxid-Titandioxid-Mischoxid zusammengestellt.

[0016] Tabelle 2 zeigt die Produkteigenschaften des Eisenoxid-Siliciumdioxid-Titandioxid-Mischoxids.

Tabelle 1: Experimentelle Bedingungen bei der Herstellung des ternären pyrogenen Eisenoxid-Siliciumdioxid-Titandioxid-Mischoxids

Beispiel	TiCl ₄	SiCl ₄	FeCl ₃	H ₂ Kern	H ₂ Mantel	N ₂ Kern	N ₂ Mantel	Primär- luft	O ₂ Kern	Gas-Temp.
Nr.	[kg/h]	[kg/h]	[kg/h]	[m ³ /h]	[m ³ /h]	[m ³ /h]	[m ³ /h]	[m ³ /h]	[m ³ /h]	[°C]
1	1,31	0,37	0,02	0,42	0,10	0,54	0,13	2,78	0,13	350

Erläuterung: Primärluft = Luftmenge im Zentralrohr; H₂ Kern = Wasserstoff im Zentralrohr; H₂ Mantel = Mantelwasserstoff;

N₂ Kern = Stickstoff im Zentralrohr; ; N₂ Mantel = Mantelstickstoff; ; O₂ Kern = Sauerstoff im Zentralrohr;

Gas-Temp. = Gastemperatur in der Düse des Zentralrohres

Tabelle 2

Beispiel Nr.	TiO ₂ (%)	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	pH (4%ige wäßrige Suspension)	Spez. Oberfläche (BET) (m ² /g)	Stampf- dichte (g/l)	Glüh- verlust (%)	Chlorid- gehalt (%)
1	80,07	18,51	1,35	3,89	85	82	1,07	0,07

Glühverlust(2 h bei 1000°C, in Anlehnung an DIN 55921, ASTM D 1208, JIS K 5101, bezogen auf die 2 h bei 105°C getrocknete Substanz); pH = pH-Wert in 4%iger wässriger Suspension;

Stampfdichte in Anlehnung an DIN/ISO 787/XI, JISK 5101/18 (nicht gesiebt)

Messung der UV-Absorption

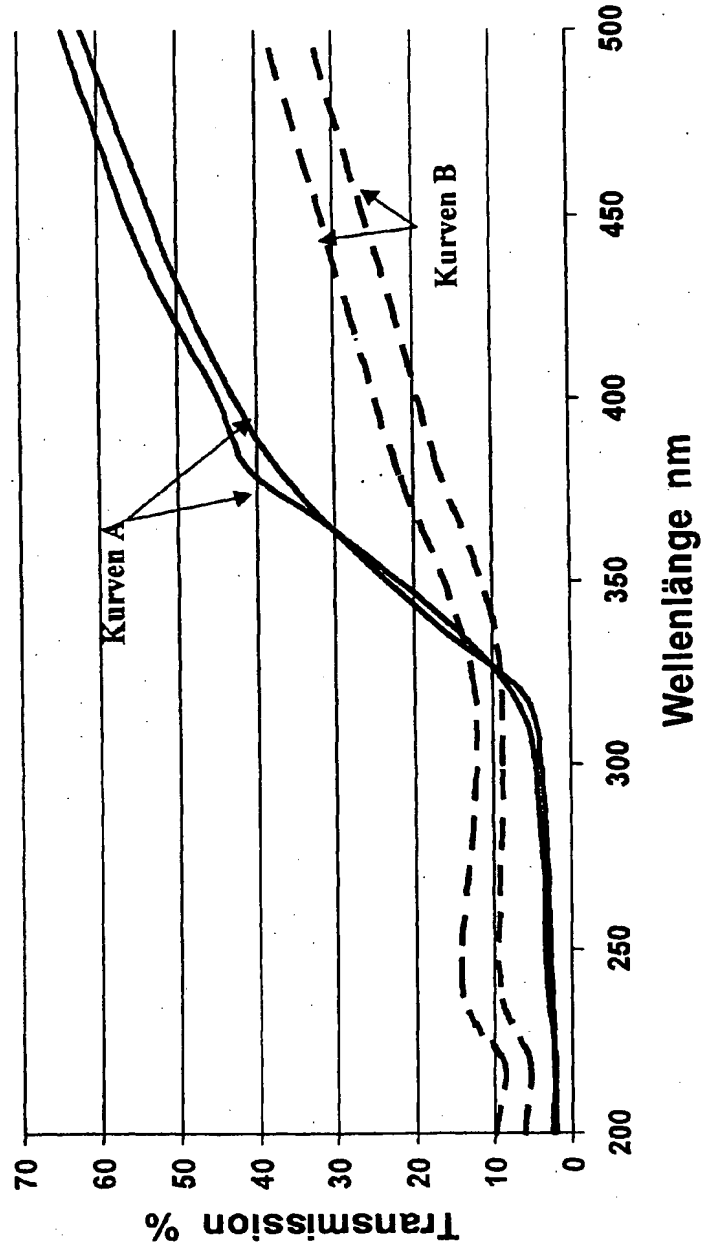
[0017] Zur Messung der UV-Absorption beziehungsweise der Transmission werden 3% des Eisenoxid-Siliciumdioxid-Titandioxid-Mischoxids gemäss Beispiel 1 mit der Zusammensetzung 1,35 Gew.-% Fe_2O_3 , 18,51 Gew.-% SiO_2 , 80,07 Gew.-% TiO_2 in einer Mischung mit 8 Gew.-% Aerosil 200 und 89 Gew.-% Isopropylpalmitat dispergiert. Anschließend wird die Dispersion in eine Quarzküvette mit einer Schichtdicke von $10\mu\text{m}$ gefüllt. Mit einem Spektrometer UV-201 der Firma Shimadzu wird die Transmission gemessen. Als Vergleichssubstanz wird das pyrogene Titandioxid P 25 (Spez. Oberfläche $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$) verwendet und unter den gleichen Bedingungen untersucht.

[0018] Figur 1 zeigt die Abhängigkeit der Transmission in % von der Wellenlänge im Bereich von 200 - 400nm (Kurve A: erfindungsgemässes Eisenoxid-Siliciumdioxid-Titandioxid-Mischoxid, Kurve B: Titandioxid P 25). Die Dispersion mit dem erfindungsgemässen Mischoxid zeigt gegenüber der Dispersion, die reines Titandioxid P 25 enthält, eine deutlich geringere Transmission im UVB-Bereich. Das erfindungsgemässe Eisenoxid-Siliciumdioxid-Titandioxid-Mischoxid bietet damit einen ausgezeichneten Schutz gegen UV-Strahlung, insbesondere im besonders schädlichen UVB-Bereich.

Patentansprüche

1. Eisenoxid-Siliciumdioxid-Titandioxid-Mischoxid, hergestellt auf pyrogenem Wege.
2. Eisenoxid-Siliciumdioxid-Titandioxid-Mischoxid gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es auf flammenhydrolytischem Wege hergestellt ist.
3. Eisenoxid-Siliciumdioxid-Titandioxid-Mischoxid nach den Ansprüchen 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** es aus einem pyrogen hergestellten Eisenoxid-Siliciumdioxid-Titandioxid-Mischoxid mit einer spezifischen Oberfläche von 10 bis $200 \text{ m}^2/\text{g}$, welches 0,5 bis 50 Gew.-% Eisenoxid und 0,5 - 50% Siliciumdioxid, bezogen auf die Gesamtmenge, als Bestandteil des Mischoxids enthält, besteht.
4. Verfahren zur Herstellung des Eisenoxid-Siliciumdioxid-Titandioxid-Mischoxides gemäß Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** man verdampfbare Eisenverbindungen verdampft und in die Mischkammer eines bekannten Brenners überführt, gleichzeitig verdampfbare Siliciumverbindungen und Titanverbindungen separat dosiert und gemeinsam verdampft und ebenfalls in die Mischkammer des bekannten Brenners überführt, wobei die verdampften gasförmigen Verbindungen in einem Verhältnis, das der Zusammensetzung des Eisenoxid-Siliciumdioxid-Titandioxid-Mischoxides entspricht, dosiert werden, die gasförmigen Verbindungen in der Mischkammer des bekannten Brenners mit (Kern-)Wasserstoff und (Kern-)Sauerstoff und/oder (Kern-)Luft vermischt und das Gasgemisch in die Reaktionskammer des Brenners verbrennt wobei zusätzlich (Mantel-)Wasserstoff und gegebenenfalls (Mantel-)Stickstoff in die den Brennermund umgebende Ringdüse eingespeist werden, und das entstandene Eisenoxid-Siliciumdioxid-Titandioxid-Mischoxid von den gasförmigen Reaktionsprodukten abtrennt und gegebenenfalls mittels Wasserdampf von anhaftenden Reaktionsprodukten befreit.
5. Verfahren zur Herstellung des Eisenoxid-Siliciumdioxid-Titandioxid-Mischoxides nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** man wasserfreies Eisen (III)-chlorid verdampft, zusammen mit einem Inertgas in die Mischkammer eines bekannten Brenners überführt, dort mit Wasserstoff, Luft und einem getrennt dosierten, aber gemeinsam verdampften Gemisch aus gasförmigem Titantetrachlorid und Siliciumtetrachlorid, gegebenenfalls mit einem Traggas, das inert sein kann wie zum Beispiel Stickstoff, und/oder Luft in einem Verhältnis, das der Zusammensetzung des Eisenoxid-Siliciumdioxid-Titandioxid-Mischoxides entspricht, vermischt, zusätzlich (Mantel-)Wasserstoff und gegebenenfalls (Mantel-)Stickstoff in die den Brennermund umgebende Ringdüse einspeist, das Mehrkomponentengemisch in der Reaktionskammer des Brenners verbrennt, danach das feste Eisenoxid-Siliciumdioxid-Titandioxid-Mischoxid von den gasförmigen Reaktionsprodukten abtrennt und gegebenenfalls in feuchter Luft von anhaftenden Reaktionsprodukten befreit.
6. Verwendung des pyrogen hergestellten Eisenoxid-Siliciumdioxid-Titandioxid-Mischoxids nach Anspruch 1 oder 2 zur Herstellung von kosmetischen Artikeln, Lacken, Katalysatoren, Katalysatorträgern, Photokatalysatoren und als UV-Absorber.
7. Hautkosmetika, enthaltend Eisenoxid-Siliciumdioxid-Titandioxid-Mischoxid gemäß Anspruch 1 oder 2, vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 10 Gew.-%.

UV-Transmission von hochdispersen Titandioxid



3 %ig in IPP mit 5 - 10 % Aerosil 200

Schichtdicke 10 µm

Figur 1



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 12 0893

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	US 6 022 404 A (ETTLINGER MANFRED ET AL) 8. Februar 2000 (2000-02-08) * Spalte 4, Zeile 1 - Zeile 19 *	1	C01B13/22
A,D	EP 0 609 533 A (DEGUSSA) 10. August 1994 (1994-08-10) * Ansprüche 1,3 *	1,4	
A	US 4 297 143 A (KLEINSCHMIT PETER ET AL) 27. Oktober 1981 (1981-10-27) * Spalte 1, Zeile 30 - Spalte 2, Zeile 6 *	1,4	
A	EP 0 595 078 A (DEGUSSA) 4. Mai 1994 (1994-05-04) * Ansprüche 1,2 *	1,4	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C01B C01G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 28. Februar 2001	Prüfer Clement, J-P
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03-82 (P4C00)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 12 0893

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

28-02-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6022404 A	08-02-2000	DE 19500674 A	18-07-1996
		EP 0722992 A	24-07-1996
		FR 2729380 A	19-07-1996
		GB 2296915 A,B	17-07-1996
		JP 8253321 A	01-10-1996
EP 0609533 A	10-08-1994	DE 4302896 A	04-08-1994
		AU 673215 B	31-10-1996
		AU 5483394 A	04-08-1994
		DE 59301962 D	25-04-1996
		JP 2749508 B	13-05-1998
		JP 6279026 A	04-10-1994
US 4297143 A	27-10-1981	DE 2931810 A	19-02-1981
		AT 1003 T	15-05-1982
		DE 3060414 D	01-07-1982
		EP 0023587 A	11-02-1981
		JP 1300365 C	31-01-1986
		JP 56026713 A	14-03-1981
		JP 60022665 B	03-06-1985
		JP 1509545 C	26-07-1989
		JP 60103013 A	07-06-1985
		JP 63054642 B	28-10-1988
EP 0595078 A	04-05-1994	DE 4235996 A	28-04-1994
		DE 59306172 D	22-05-1997
		JP 2503370 B	05-06-1996
		JP 6191848 A	12-07-1994
		US 5451390 A	19-09-1995
		US 5672330 A	30-09-1997
		US 5762914 A	09-06-1998

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82